

**SEPARATION FILM FOR GAS**

Patent Number: JP60099326  
Publication date: 1985-06-03  
Inventor(s): YAMABE MASAOKI; others: 02  
Applicant(s):: KOGYO GIKYUIN; others: 0J  
Requested Patent: ☐ JP60099326  
Application: JP19830205777 19831104  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01D53/22 ; B01D13/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP1609849C, JP2052527B

**Abstract**

**PURPOSE:** To improve separation coefficient and rate of permeation for He and to make the performance stable and durable by plasma polymerizing perfluoroheptene-1 on a porous film.

**CONSTITUTION:** Preferred porous film is one having 10-2,000 Angstrom average pore size and  $4 \times 10^{-1} < \text{cm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$  rate of permeation for air and is made of polysulfone, polyamide, polyacrylonitrile, polyethylene, etc. Perfluoroheptene-1 is plasma polymerized on this porous supporting film. The plasma polymn. is performed in a bell jar type plasma polymn. apparatus at 0.01-5 Torr, and 1-1,000  $\text{cm}^3 / \text{min}$  flow rate of perfluoroheptene-1 and with 1-200W high frequency output. Preferred thickness of the plasma polymerized thin film is 0.01-5  $\mu$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-99326

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 昭和60年(1985)6月3日

B 01 D 53/22  
13/00

Z-7917-4D  
B-6949-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑬ 発明の名称 気体の分離膜

⑭ 特 願 昭58-205777

⑮ 出 願 昭58(1983)11月4日

⑯ 発 明 者 山 辺 正 顕 町田市南つくし野2-3-13

⑰ 発 明 者 蚊 島 俊 一 東京都中野区中央2-49-15

⑱ 発 明 者 川 崎 徹 横浜市旭区鶴ヶ峰2-59-1

⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

明 細 書

1. 発明の名称

気体の分離膜

2. 特許請求の範囲

1. 多孔質膜上にパーフルオロヘプタン-1を

プラズマ重合せしめて成る気体の分離膜。

【図1】 多孔質膜は平均細孔径  $10 \sim 2000 \text{ \AA}$ 、

【図2】 気の透過速度が  $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1}$

$\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg}$  である請求の範囲(1)の分離膜。

【図3】 多孔質膜はポリスホン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレンである請求の範囲(1)又は(2)の分離膜。

4. パーフルオロヘプタン-1重合体の膜厚は  $0.01 \sim 5 \mu$  である請求の範囲(1)の分離膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は気体分離膜、特に膜分離法により天然ガス中からヘリウムを選択性よく効率的に分離取得し得る分離膜に係るものである。

ヘリウムガスは例えば核融合反応、リニアモーター等の超電導用の極低温媒体として有用であり、今後かなりの量の使用が見込まれる。

かかるヘリウムは天然ガスや空気中に含まれ、特に天然ガス中にはかなり多量に含まれている。従来ヘリウムはこの様な天然ガスから深冷分離等の手段により分離取得されてきたが、これは設備的にかなり大規模となり、操作的にも保守管理的にもかなり煩雑なものであった。

更に、前記の如き超電導に用いたヘリウムガスの回収に当つては従来それ程有効な手段は提供されていない。

【図4】 一方、混合ガス中からヘリウムを得る方法として膜分離法が提案されている。この方法は直接ヘリウムガスが得られ、操作的に簡単であり、又経済的にも有利である。この様な分離膜として代表されるものにオルガノポリシロキサン系の膜が種々提案されている。この膜は一般に酸素に対する透過速度や破壊分離係数 ( $P_{O_2}/P_{H_2}$ ) については比較的満足し得るものの、ヘリウム

膜については分離係数が小さく、実用性に欠けてあまり期待し得るものでない。

本発明者はかかる点に鑑み、分離係数( $P_{H_2}/P_{N_2}$ )とヘリウムの透過速度が高いレベルでバランスし、しかもその性能が安定して持続し得る分離膜を得ることを目的として種々研究、検討した結果、特定のパーフルオロ化合物を膜素材として用いることにより前記目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は多孔質膜上にパーフルオロヘプタン-1をプラズマ重合せしめて成る気体の分離膜を提供するにある。

本発明に用いられる多孔質膜としては、その特性が平均細孔径 $10 \sim 2000 \text{ \AA}$ 、空気透過率 $4 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cm Hg}$ を有するのが適当である。

これら物性が前記範囲を逸脱する場合には充分なガス透過速度が得難く、又短寿命を醸成する懸欠陥を生じ易くなる虞れがあるので好ましくない。

構成される通常よく知られているベルジャー型プラズマ重合装置を用いることが出来る。

プラズマ重合条件としては前記ベルジャー型

プラズマ重合装置を用いれば圧力 $0.01 \sim 5$  Torr、パーフルオロヘプタン-1の流量 $1 \sim 1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ 、高周波出力 $1 \sim 200 \text{ W}$ を採用するのが適当である。前記以外の重合装置を用いても、これらの条件を最適化してプラズマ重合を行うのはこの技術に習熟している者に比較して比較的容易である。

プラズマ重合により多孔質膜上に敷けられるパーフルオロヘプタン-1膜の厚さは $0.01 \sim 5 \mu$ 、好ましくは $0.05 \sim 1.0 \mu$ 程度を採用するのが適当である。

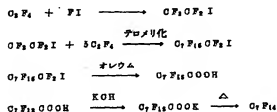
膜の厚さが前記範囲を逸脱する場合には膜に欠陥を生じ易くなるか、又は充分なガス透過速度が得難くなる等の虞れがあるので好ましくない。

かくして得られた気体の分離膜は、特にヘリウムに対する選択分離透過性が優れているが、

かかる膜材質としては、例えばポリスルホン、ポリアイド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、ポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

そして本発明においては前述の多孔質支持膜上にパーフルオロヘプタン-1を薄膜状にプラズマ重合せしめる。

プラズマ重合に供せられるパーフルオロヘプタン-1の調製は、例えば次に示す一連の反応でテトラフルオロエチレンより製造される。



又、プラズマ重合手段としては、モノマー供給弁、電極、アース電極、アース電極冷却部、高周波電源、ガラス製ベルジャー、排気系より

その他酸素や炭酸ガス等のガスに対する選択透過性も実用的であり、これらガスの微細孔は分離膜にも有用である。

次に本発明を実施例により説明する。

#### 実施例

ベルジャー型プラズマ重合装置を用い、空気透過速度が $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ sec cm Hg}$  平均孔径が $50 \text{ \AA}$ 、直径 $80 \text{ mm}$ のポリスルホン多孔質膜をアース電極上に固定した。

この多孔質膜をアース電極よりベルジャー内を脱気し、排気系統を閉鎖しながらモノマー供給バルブを通してパーフルオロヘプタン-1を $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ で供給した。ベルジャー内の圧力は $0.1 \text{ Torr}$ となす。電極間 $1 \pm 5 \text{ MHz}$ 、 $20 \text{ W}$ の高周波出力を印加してパーフルオロヘプタン-1を多孔質膜上に $10$ 分間プラズマ重合した。得られたプラズマ重合膜の膜厚は $0.41 \mu$ であった。

$\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ の各ガスの透過性能を測定した結果を以下に示す。

He の透過速度	$9.3 \times 10^{-4}$	cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> sec cm Hg
He の透過係数	$3.8 \times 10^{-3}$	"
CO <sub>2</sub> の透過速度	$1.9 \times 10^{-4}$	"
CO <sub>2</sub> の透過係数	$7.9 \times 10^{-3}$	"
N <sub>2</sub> の透過速度	$3.5 \times 10^{-4}$	"
N <sub>2</sub> の透過係数	$1.4 \times 10^{-3}$	"
He/N <sub>2</sub> の分離係数	2.7	
CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> の分離係数	5.5	